

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2004年8月5日 (05.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2004/064518 A1

(51) 国際特許分類7:

A01N 25/14

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/000491

(22) 国際出願日:

2004年1月21日(21.01.2004)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-14640 2003年1月23日(23.01.2003) ЛР

- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 大日 本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒174-8520 東京都 板橋 区 坂下3丁目35番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 廣川 隆志 (HI-·ROKAWA,Takashi) [JP/JP]; 〒285-0033 千葉県 佐倉市 鍋山町 1 0 1-3 0-1 0 2 Chiba(JP). 後藤 孝史(GO-TOU, Takashi) [JP/JP]; 〒285-0845 千葉県 佐倉市 西志 津 4-2 0-1 4-3 0 4 Chiba (JP). 瓜原 一郎\(URI-HARA,Ichirou) [JP/JP]; 〒264-0026 千葉県 千葉市 若 葉区西都賀 4-1 1-1 6-3 0 8 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA, Masatake et al.); 〒 104-8453 東京都 中央区 八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が 可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU. ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が 可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WATER DISPERSIBLE GRANULES FOR AGRICULTURAL AND HORTICULTURAL USE

(54) 発明の名称: 農園芸用顆粒水和剤

(57) Abstract: The problem of the invention is to provide water dispersible granules which do not cause chemical damage and exhibit excellent disintegrability and dispersibility when thrown into water even in the case wherein an agrochemical technical product having a melting or softening point of 70 °C or below, the formulation of which into water dispersible granules was difficult in the prior art, is used. Water dispersible granules for agricultural and horticultural use which are produced by granulating a mixture comprising an agrochemical technical product having a melting or softening point of 70 °C or below, an N-acylamino acid salt, and an adsorption carrier; water dispersible granules for agricultural and horticultural use as described above which further contain at least one member selected from among condensates of aromatic sulfonic acid salts with formalin and salts of lignosulfonic acids; and water dispersible granules for agricultural and horticultural use as described above which further contain salts of N-acylmethyltaurines.

(57) 要約: 本発明が解決しようとする課題は、従来は顆粒水和剤の製造が困難であった70℃以下の融点または軟化 (57) 要約: 本発明が解決しようとする課題は、従来は顆粒水和剤の製造が困難であった70℃以下の融点または軟化 点を有する農薬原体を使用した場合でも、水に投入後、優れた崩壊性と分散性を示し、かつ薬害がない農園芸用顆 社 和 大和剤を提供すること。70℃以下の融点または軟化点を有する農薬原体、N-アシルアミノ酸塩および吸着担体を 含有する混合物を造粒することにより農園芸用顆粒水和剤。また、上記水和物に芳香族スルホン酸塩のホルマリン 縮合物及びリグニンスルホン酸塩の少なくとも1種を更に含有する農園芸用顆粒水和剤。更に、上記水和物にN-ア シルメチルタウリン酸塩を更に含有する農園芸用顆粒水和剤。



15

20

1

明 細 書

農園芸用顆粒水和剤

技術分野

5 本発明は水に投入後、速やかに崩壊、分散する農園芸用顆粒水和剤に関する。

背景技術

従来の水和剤は、農薬原体、湿潤剤、分散剤および増量剤を混合粉砕して製造される。しかし、これらの水和剤は、農薬原体が無機鉱物質などと共に微細に粉砕された微粉末であるために見掛け比重が小さく嵩張ること、水に懸濁させて散布液を調製する際に該微粉末が舞い上がり、作業者の健康上好ましくないこと、微粉末であるため計量に手間がかかることなどの問題点があり、近年、水和剤を顆粒化した顆粒水和剤を開発する試みがなされている。

顆粒水和剤は、農薬原体、湿潤剤、分散剤、結合剤および必要に応じて、その他の補助剤を混合・粉砕して顆粒状に造粒したものである。顆粒水和剤は水に投入後、速やかに崩壊、分散する必要性があり、崩壊、分散させるための種々の工夫がなされ、例えば、分散剤としてアルキルナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物、リグニンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、ポリカルボン酸塩、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリスチレンポリオキシエチレンブロックポリマー等を用い、また、湿潤剤として、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホコハク酸ナトリウ

10

ム、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル等を用いる農園芸用顆粒水和 剤の製造方法が報告されている (例えば、非特許文献1)。

また、製造が難しい常温で液体の農薬原体や低融点の農薬原体を用いる農園芸 用顆粒水和剤の製造方法に関しては、常温で液体の農薬原体や低融点の農薬原体 を多量の不活性物質と混合して製剤化する方法や該農薬原体を溶剤に溶解させ たものを吸着担体に吸着させて製剤化する方法が提案されている(例えば、非特 許文献1)。

しかし、それらの方法を用いて、70℃以下の融点又は軟化点を有する農薬原体を顆粒水和剤として製剤化しようとしても、その原因は不明であるが、良好な水中での崩壊性と分散性を有する顆粒水和剤を製造することは困難であった。そのため、更に改良を加えた顆粒水和剤の製造方法として、例えば、融点70℃以下の農薬原体に湿式法シリカの焼成品と分散剤を加えることにより顆粒水和剤を製造する方法が提案されている(例えば、特許文献1参照)。

しかし、この方法では、70℃以下の融点又は軟化点を有する農薬原体を用い 15 る場合には、十分な崩壊性と分散性を有する顆粒水和剤を得ることはできなかっ た。

(非特許文献1) 日本農薬学会農薬製剤・施用法研究会編集、農薬製剤ガイド、社団法人 日本植物防疫協会発行、1997年10月30日、p. 22-2

20 (特許文献1) 特開平3-163006号公報

10

15

発明の開示

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、70℃以下の融点又は軟化点を有する農薬原体を用いて水中での崩壊性と分散性に優れ、かつ薬害がない農園芸用顆粒水和剤を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、分散剤の構造が顆粒水和剤の水中での崩壊性と分散性に与える影響につき種々検討した結果、70℃以下の融点又は軟化点を有する農薬原体と、分散剤としてのNーアシルアミノ酸塩と、吸着担体との混合物を造粒することにより、優れた水中での崩壊性と分散性を有する顆粒水和剤が得られることを見出した。Nーアシルアミノ酸塩は低刺激性で安全性が高い界面活性剤として洗剤クリーム等に従来から用いられてきたが、顆粒水和剤に用いた例はない。Nーアシルアミノ酸塩という特定の分散剤と70℃以下の融点又は軟化点を有する農薬原体との組合せが本発明の目的を達成する上で顕著な効果を奏したものである。本発明はこれらの知見に基づいて完成されたものである。

すなわち、本発明は、70℃以下の融点又は軟化点を有する農薬原体、N-アシルアミノ酸塩及び吸着担体を含有することを特徴とする農園芸用顆粒水和剤を提供する。

また、本発明は、上記水和物に芳香族スルホン酸塩のホルマリン縮合物及びリ 20 グニンスルホン酸塩の少なくとも1種を更に含有する農園芸用顆粒水和剤を提 供する。

さらに、本発明は、上記水和物にNーアシルメチルタウリン酸塩を更に含有す

る農園芸用顆粒水和剤を提供する。

発明を実施するための最良の形態

[農薬原体]

本発明の農園芸用顆粒水和剤に用いる農薬原体としては、70℃以下の融点又は軟化点を有するものであれば、殺菌剤、除草剤または植物成長調整剤などの一般に農薬として使用される化合物を使用でき、これらの化合物は単独又は2種以上混合して使用できる。

70℃以下の融点を有する農薬原体としては、例えば、2-(1.2-ジメチ ルプロピルアミノ) -4-エチルアミノ-6-メチルチオ-1、3、5-トリア 10 ジン(一般名:ジメタメトリン、融点:65℃)、S、Sージメチルー2ー(ジ フルオロメチル)-4ーイソブチル-6-(トリフルオロメチル)-3.5-ピ リジンジカルボチオナート (一般名:ジチオピル、融点:65℃)、2.3ージ ヒドロー3、3ージメチルベンゾフランー5ーイルエタンスルホナート(一般 15 名:ベンフレセート、融点:32~35°C)、ブチル(R)-2-「4-(4-シアノー2ーフルオロフェノキシ)フェノキシ〕プロピオナート(一般名:シハ ロホップブチル、融点:50℃)、S-1-メチル-1-フェニルエチルピペリ ジンー1ーカルボチオアート(一般名:ジメピペレート、融点:38.8~39. 3℃) 等が挙げられる。また、常温で液体である農薬原体としては、例えば、2 ークロロー2', 6' ージエチルーNー (2ープロポキシエチル) ーアセトアニ 20 リド(一般名:プレチラクロール)、SーベンジルーNー(1,2ージメチルプ ロピル) - N-エチルチオカルバマート (一般名:エスプロカルブ) 等が挙げら

れる。

5

70 ℃以下の軟化点を有する農薬原体としては、例えば、1, 1, -/イミノジ (オクタメチレン) ジグアニジニウム=トリス (アルキルベンゼンスルホナート) (一般名:イミノクタジンアルベシル酸塩、軟化点: $55\sim60$ ℃) が挙げられる。

本発明の農園芸用顆粒水和剤は70℃を超える融点又は軟化点を有する農薬 原体を含有しても構わない。かかる農薬原体としては、例えば、2-イソプロピ ルフェニルーNーメチルカルバマート(-般名: MIPC、融点: $88\sim 93$ °C)、 3, 5-キシリル-N-メチルカルバマート(一般名: XMC、融点: 99~1 10 00°C)、3-(4-tert-ブチル-2-エトキシフェニル) -2-(2, 6-ジフルオロフェニル)-4,5-ジヒドロオキサゾール(一般名:エトキサ ゾール、融点:101~102℃)O-3-tert-ブチルフェニル-6-メ トキシー2ーピリジル(メチル)チオカルバマート(一般名:ピリブチカルブ、 融点:85.7~86.2°C)、5-(2,4-ジクロロフェノキシ)-2-ニ トロメチルベンゾアート (一般名:ビフェノックス、融点:84~86℃)、1 15 $-(\alpha, \alpha-i)$ メチルベンジル) -3-(パラトリル) 尿素(一般名:ダイムロ ン、融点:203°C)、N, N-ジエチル-3-メシチルスルホニル-1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-カルボキサミド(一般名:カフェンストロール、融 点: $114\sim116$ \mathbb{C})、メチルー α ー(4, 6ージメトキシピリミジンー2ー 20 イル) カルバモイルスルファモイル] - o - トルアート(一般名:ベンスルフロ ンメチル、融点: $185\sim188$ °C)、2-ブロモーN- $(\alpha, \alpha-$ ジメチルベ ンジル) -3, 3-ジメチルブタナミド (一般名: ブロモブチド、融点: <math>180.

1°C)、1-(2-)ロロイミダゾ [1, 2-a] ピリジン-3-イルスルホニ ル) -3-(4,6-ジメトキシピリジン-2-イル) 尿素(一般名:イマゾス ルフロン、融点: $183 \sim 184 \%$)、 $1 - \{[O - (シクロプロピルカルボニル)\}$ フェニル]スルファモイル}-3(4,6-ジメトキシー2-ピリミジニル)ー 尿素 (一般名:シクロスルファムロン、融点:149.6~153.2℃)、メ 5 チル (E) -2-メトキシイミノ $[\alpha-(o-$ トリルオキシ) o-トリル] アセ タート (一般名:クレソキシムメチル、融点:101.6~102.5℃)、メ チル(E)-2-[2-{6-(2-シアノフェノキシ)ピリミジン-4-イル オキシ} フェニル] -3-メトキシアクリラート(一般名:アゾキシストロビン、 融点:116 $^{\circ}$ C)、5-[[2-アミノ-5-O-(アミノカルボニル)-2-デ 10 オキシーLーキシロニル] アミノ] -1, 5-ジデオキシ-1-[3, 4-ジヒ $| F_1 - F_2 - F_3 - F_3 - F_3 - F_4 - F_3 - F_4 - F_4 - F_4 - F_5 - F_5 - F_5 - F_5 - F_6 - F$ -8 -D-アロフラヌロニック酸(一般名:ポリオキシン、融点:160℃以上)、 ビス(ジメチルチオカルバモイル)ジスルフィド(一般名:チウラム、融点:1 $55 \sim 156$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ 15 メチルシクロヘキサンカルボキサミド(一般名:フェンヘキサミド、融点:15 3℃)、亜鉛イオン配位マンガニーズエチレンビスジチオカルバマート(一般名: マンコゼブ、融点:192℃以上)、3-(3,5-ジクロロフェニル)-N-イソプロピルー2、4ージオキソイミダゾリジンー1ーカルボキサミド(一般 名:イプロジオン、融点:134[°]C)、3[°] -イソプロポキシー2-メチルベン 20 ズアニリド (一般名:メプロニル、融点:92~93°C) (1RS, 2SR, 5

SR; 1RS, 2SR, 5SR) - 2 - (4 - クロロベンジル) - 5 - イソプロ

ピルー1-(1H-1, 2, 4-トリアゾールー1-イルメチル)シクロペンタノール(一般名:イプコナゾール、融点: $91\sim11\,\dot{9}^{\circ}$ C)等が挙げられる。 [N-アシルアミノ酸塩]

本発明の農園芸用顆粒水和剤に用いるNーアシルアミノ酸塩は、アミノ酸を主原料として合成されるアニオン界面活性剤であり、顆粒水和剤の分散剤として用いられる。Nーアシルアミノ酸塩のアシル基は、炭素原子数8~24のものが好ましく、そのようなアシル基としては、例えば、ラウロイル基、ミリストイル基、ステアロイル基等が挙げられる。

Nーアシルアミノ酸塩のアミノ酸としては、例えば、グリシン、サルコシン、
10 アラニン、バリン、ロイシン、リジン、アルギニン、グルタミン酸、アスパラギ
ン酸、メチオニン、シスチン、システイン、フェニルアラニンなどが挙げられ、
それらの塩としては生理学的に許容される塩、具体的には、ナトリウム、カリウ
ム、リチウム等のアルカリ金属塩、マダネシウム、カルシウム等のアルカリ土類
金属塩、塩酸、硫酸等の酸塩、アンモニア、トリエタノールアミン、トリエチル
15 アミン等のアミン塩類が挙げられる。

Nーアシルアミノ酸塩の具体例とその市販品としては、例えば、味の素株式会 社製の商品名「アミソフトHS-11」(N-ステアロイルーLーグルタミン酸 ナトリウム)、「アミソフトHS-21」(N-ステアロイルーLーグルタミン酸 ニナトリウム)、「アミソフトCS-11」(Nーヤシ油脂肪酸アシルーLーグル タミン酸ナトリウム)、「アミソフトLS-11」(NーラウロイルーLーグルタ ミン酸ナトリウム)、「アミソフトMS-11」(NーミリストイルーLーグルタ ミン酸ナトリウム)、「アミソフトMS-11」(NーミリストイルーLーグルタ P」(ラウロイルサルコシンナトリウム)及び「アラノンAMP」(NーミリストイルーNーメチルーβーアラニンナトリウム)等が挙げられる。これらのNーアシルアミノ酸塩は、単独で用いることも2種類以上を組み合わせて用いることもできる。

 これらの中でも、良好な崩壊性と分散性を付与できることから、味の素株式会 社製の商品名「アミソフトHS-11」(N-ステアロイルーLーグルタミン酸 ナトリウム)、「アミソフトHS-21」(N-ステアロイルーLーグルタミン酸 ニナトリウム)、「アミソフトCS-11」(N-ヤシ油脂肪酸アシルーLーグル タミン酸ナトリウム)及び川研ファインケミカル株式会社製の商品名「ソイポン
 SLP」(ラウロイルサルコシンナトリウム)が特に好ましい。

[吸着担体]

15

20

また、本発明の農園芸用顆粒水和剤に用いる吸着担体は、吸収油量が多い鉱物質微粉が好ましい。そのような鉱物質微粉末からなる吸着単体としては、例えば、合成非晶質シリカ、珪藻土、ゼオライト、アタパルジャイト、酸性白土等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。農薬原体をこれら吸着担体に吸収または吸着させるか、吸着担体と混合して使用する。また、農薬原体を有機溶剤に溶かして吸着担体に吸着させても良い。

吸着単体として用いる合成非晶質シリカは、含水珪酸、湿式シリカまたは合成 珪酸などと呼ばれ、Si-Oの網目構造から成り一定の結晶構造を持たないもの である。合成非晶質シリカの市販品としては、例えば、塩野義製薬株式会社製の 商品名「カープレックス#80」、「カープレックスXR」、「カープレックスFP S-3」、「カープレックスCS-8」(合成非晶質シリカ焼成品)、「カープレッ

10

15

クスBS-304」(合成非晶質シリカ、ゲルタイプ)、日本シリカ工業株式会社 製の商品名「ニップシールNS-K」、「ニップシールNS-KR」、株式会社ト クヤマ製の商品名「トクシールNSK」、「トクシールP」、などが挙げられる。

吸着単体として用いる珪藻土は、単細胞の藻類である珪藻が海底・湖底に堆積 し体内の原形質が分解して珪酸を主体とした遺殻が地層を形成した軽質岩石ま たは土壌で、円形、針状、舟形などの多孔質な殻の集合体よりなり、通常80% 以上の珪酸分(SiO2)を含み、大部分は非晶質珪酸から成る。吸着担体とし て用いる珪藻土には、特に限定がないが、その市販品としては、例えば、白山工 業株式会社製の商品名「ゼムライト3Y」や昭和化学工業株式会社製の商品名「ラ デオライト」等が挙げられる。

吸着単体として用いるゼオライトは、アルカリおよびアルカリ土類金属の含水 アルミノ珪酸塩で、結晶中に微細な細孔を有するものである。吸着担体として用 いるゼオライトには、特に限定がないが、その市販品としては、例えば、日東粉 化工業株式会社製の商品名「日東ゼオライト#150」やカサネン工業株式会社 製の商品名「出雲ゼオライト」、などが挙げられる。

吸着単体として用いるアタパルジャイトは、含水マグネシウム・アルミニウム 珪酸塩鉱物であり、吸着担体として用いるアタパルジャイトには、特に限定がないが、その市販品としては、例えば、エンゲルハード社製の商品名「マイクロソーブ300LVM」、などが挙げられる。

20 吸着単体として用いる酸性白土には、特に限定がないが、その市販品としては、 例えば、水澤化学工業株式会社製の商品名「ミズカエース#200」、などが挙 げられる。また、モンモリロナイトを主成分とする粘土鉱物である活性白土も、 本発明の農園芸用顆粒水和剤の吸着単体として、特に限定なく使用することができる。

これら鉱物質微粉末の中でも、入手が容易なことから、合成非晶質シリカと珪 藻土が吸着担体として特に好ましく用いられる。

5 「芳香族スルホン酸塩のホルマリン縮合物とリグニンスルホン酸塩」

本発明の農園芸用顆粒水和剤の水和性をさらに向上させる目的で、湿潤剤として、芳香族スルホン酸塩のホルマリン縮合物とリグニンスルホン酸塩の少なくとも1種を含有させることが好ましい。これらの湿潤剤は、単独で用いることも、複数を組み合わせて用いることもできる。

本発明の農園芸用顆粒水和剤に使用できる芳香族スルホン酸塩のホルマリン 10 縮合物には、特に限定がないが、その市販品としては、例えば、花王株式会社製 の商品名「デモールSNB」(芳香族スルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物)、 「デモールMS」(芳香族スルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物)、「デモール N」(ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物)、「デモールRN」 (ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物) 及び「デモールT」(ナ 15 フタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物)、ローディア日華株式会社製 の商品名「スープラジルNMS/90」(メチルナフタレンスルホン酸ナトリウ ムホルマリン縮合物)や「スープラジルRM/210-EI」(アルキルナフタ レンスルホンナトリウム塩ホルマリン縮合物)、竹本油脂株式会社製の商品名「ニ ューカルゲンPS-P」(アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン 20 縮合物)、「ニューカルゲン207」(ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリ ン縮合物)及び「ニューカルゲンWG-2」(ナフタレンスルホン酸ナトリウム

10

15

ホルマリン縮合物)、東邦化学工業株式会社製の商品名「ルノックス1000C」 (ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物)、日本乳化剤株式会社製の商品名「ディスロールSH」(ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物)、第一工業製薬株式会社製の商品名「ラベリンFA」(ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物)や「ラベリンFW」(ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物)、などが挙げられる。

本発明の顆粒水和剤に使用できるリグニンスルホン酸塩の市販品としては、例えば、日本製紙株式会社製の商品名「サンエキスP252」(リグニンスルホン酸ナトリウム)、「サンエキスP201」(リグニンスルホン酸カルシウム)、「バニレックスN」(部分脱スルホンリグニンスルホン酸ナトリウム)、「パニレックスRN」(部分脱スルホンリグニンスルホン酸ナトリウム)、「パールレックスNP」(高分子量リグニンスルホン酸ナトリウム)、「パールレックスDP」(変性リグニンスルホン酸ナトリウム)、「ケールレックスDP」(変性リグニンスルホン酸ナトリウム)、「ケールレックスDP」(変性リグニンスルホン酸ナトリウム)、「ニューカルゲンRX-C」(リグニンスルホン酸ナトリウム)、「ニューカルゲンWG-4」(リグニンスルホン酸ナトリウム)、「ニューカルゲンWG-4」(リグニンスルホン酸ナトリウム)、東邦化学工業株式会社製の商品名「ソルポール9047K」(リグニンスルホン酸ナトリウム)、ローディア日華株式会社製の商品名「スープラジルL/393」(リグニンスルホン酸カルシウム)、などが挙げられる。

[N-アシルメチルタウリン酸塩]

20 本発明の農園芸用顆粒水和剤を使用する際に展開液として水を用いるが、かかる水が CaイオンやMgイオンなどを多く含有する水、所謂硬水であった場合、かかるイオンの影響により該顆粒水和物の分散性が低下する危険性がある。本発

15

明の農園芸用顆粒水和剤にN-アシルメチルタウリン酸塩を併用することにより、前記問題を解決することができる。

Nーアシルメチルタウリン酸塩は、人や動物の胆汁中に存在する生体内界面活性剤であるタウロコール酸と非常に類似した構造を有し、低刺激性で安全性が高いアニオン界面活性剤であり、従来から、代表的なものがシャンプー基剤、クリーム等に用いられている。かかる本発明のNーアシルメチルタウリン酸塩を含有する農園芸用顆粒水和物は、CaやMgを多量に含有する硬水に分散させた場合、多量のCaイオンなどの影響を受けることなく、水中で優れた崩壊性及び分散性を示す。

10 N-アシルメチルタウリン酸塩のアシル基は、炭素原子数8~24のアシル基 が好ましく、そのようなアシル基としては、例えば、ラウロイル基、ミリストイ ル基、ステアロイル基、などが挙げられる。

また、Nーアシルメチルタウリン酸塩の塩としては、生理学的に許容される塩、 具体的には、ナトリウム、カリウム、リチウムの如きアルカリ金属塩、マダネシ ウム、カルシウムの如きアルカリ土類金属塩、塩酸、硫酸の如き無機酸塩、アン モニア、トリエタノールアミン、トリエチルアミンの如きアミン塩、などが挙げ られる。

N-アシルメチルタウリン酸の具体例とその市販品としては、例えば、日光ケミカルズ株式会社製の商品名「NIKKOL LMT」(N-ラウロイルメチル20 タウリン酸ナトリウム)、「NIKKOL MMT」(N-ミリストイルメチルタウリン酸ナトリウム)、「NIKKOL PMT」(N-パルミトイルメチルタウリン酸ナトリウム)、「NIKKOL SMT」(N-ステアロイルメチルタウリ

15

ン酸ナトリウム)、「NIKKOL CMT-30」(N-ヤシ油脂肪酸メチルタウリン酸ナトリウム)、松本油脂製薬株式会社製の商品名「マーポンT」(N-オレイルメチルタウリン酸ナトリウム)、ライオン株式会社製「リポタックTE」(N-ステアロイルメチルタウリン酸ナトリウム)、日本油脂株式会社製「ダイケポンK-MG」(N-ヤシ油脂肪酸メチルタウリン酸マグネシウム)、「ダイヤポンK-SF」(Nーヤシ油脂肪酸メチルタウリン酸ナトリウム)、などが挙げられる。これらのN-アシルメチルタウリン酸塩は、単独で用いることも、複数種組み合わせて用いることもできる。

本発明の農園芸用顆粒水和剤を構成する各成分の配合割合は、農薬原体が10~60質量%、より好ましくは20~50質量%、N-アシルアミノ酸が10~30質量%、より好ましくは20~30質量%、及び吸着担体が10~80質量%、より好ましくは20~60質量%である。

また、本発明の農園芸用顆粒水和剤に芳香族ホルマリン縮合物とリグニンスルホン酸塩との少なくとも1種を更に配合する場合、芳香族ホルマリン縮合物及びリグニンスルホン酸塩の配合割合は、前記農薬原体、前記Nーアシルアミノ酸、前記吸着担体、前記芳香族スルホン酸塩のホルマリン縮合物及びリグニンスルホン酸塩の合計質量の5~25質量%が好ましい。

具体的には、農薬原体が10~55質量%、より好ましくは20~50質量%、 N-アシルアミノ酸が5~20質量%、より好ましくは10~15質量%、吸着 20 担体が5~80質量%、より好ましくは20~60質量%、芳香族ホルマリン縮 合物及びリグニンスルホン酸塩が5~25質量%、より好ましくは10~20質量%である。

10

本発明の農園芸用顆粒水和剤にさらにN-アシルメチルタウリン酸塩を併用する場合、N-アシルメチルタウリン酸塩の配合割合は、前記農薬原体、前記N-アシルアミノ酸、前記吸着担体、前記芳香族スルホン酸塩のホルマリン縮合物及びリグニンスルホン酸塩、及び前記N-アシルタウリン酸塩の合計質量の0.5~10質量%が好ましい。

具体的には、農薬原体が10~55質量%、より好ましくは20~50質量%、N-アシルアミノ酸が5~20質量%、より好ましくは10~15質量%、吸着担体が5~79.5質量%、より好ましくは20~59質量%、芳香族ホルマリン縮合物及びリグニンスルホン酸塩が5~25質量%、より好ましくは10~20質量%、N-アシルメチルタウリン酸塩0.5~10質量%、好ましくは1~5質量%である。

本発明の農園芸用顆粒水和剤には、更に必要に応じて、上記以外の湿潤剤、増 量剤、結合剤を含有させることもできる。その場合、上記の構成成分の配合割合 は上記の範囲内に維持するのが好ましい。

15 上記以外の湿潤剤としては、例えば、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、などが挙げられる。

増量剤としては、例えば、雲母、炭酸カルシウム、カオリンクレー、クレー、20 ベントナイト、酸性白土、タルク、炭酸マグネシウム、二酸化チタン、ブドウ糖、乳糖、ショ糖、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、尿素、などが挙げられる。また、結合剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルア



ルコール、ポリビニルピロリドン、デキストリン、可溶性デンプン、などが挙げられる。

本発明の農園芸用顆粒水和剤は、通常、所謂軟水に分散させた後、薬剤散布に供されるが、地域によっては前記のような硬水に分散される。かかる硬水としては、例えばCIPAC (Collaborative International Pesticide Analytical Council;国際農薬分析法協議会)法で謂う CIPAC 標準水D (342ppm (Ca2+:Mg2+=4:1))を挙げることができる。

本発明の農園芸用顆粒水和剤の形状は、特に制限される訳ではないが、球形、 円柱形、不定形であって、その大きさは、好ましくは、最大長部分で0.1~5 mm のものである。

[顆粒水和剤の製造方法]

10

本発明の顆粒水和剤は、例えば、下記の製法で製造できるが、特にこれらに限 定されるものではない。

[70℃以下の融点を有する農薬原体を用いる顆粒水和剤の製造方法]

70℃以下の融点を有する農薬原体を用いる場合は、該農薬原体を融点以上に加熱して液状化した該農薬原体と吸着担体とを、あるいは、該農薬原体を揮発性の溶媒或いは不揮発性の溶媒に溶解させた溶液と吸着担体とを、例えば、リボンミキサー、ナウタミキサー、混合造粒機等の混合機を用いて混合して、農薬原体を吸着担体に吸着させた粉末状の混合物を作製する。その際に、揮発性の溶媒を使用した場合は、混合造粒機等の混合機で混合した後、加温して溶媒を除去し、粉末状の混合物を調製する。

揮発性の溶媒は、農薬原体を溶解または均一に混合し、更に加熱により除去で

10

15

20

きるものが望ましく、そのような揮発性の溶媒としては、例えば、メタノール、エタノールの如き低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトンの如き低級ケトンが挙げられる。また、不揮発性の溶媒としては、芳香族系炭化水素、ケトン類、脂肪酸エステル類、フタル酸エステル類、植物油、などが挙げられる。

また、常温で液体である農薬原体あるいは農薬原体を不揮発性の溶媒に溶解させた溶液を用いて顆粒水和剤を製造する場合は、該農薬原体あるいはその溶液と吸着担体とを、例えば、リボンミキサー、ナウタミキサー、混合造粒機等の混合機で混合して、農薬原体を吸着担体に吸着させた粉末状の混合物を調製する。

次に、得られた粉末状の混合物を、ピンミル、ハンマーミル、ボールミル、ジェットミル等の乾式粉砕機を用いて粉砕して得られる粉砕物に、Nーアシルアミノ酸塩および必要に応じて、湿潤剤、その他の添加剤を加え、前記した混合機を用いて混合する。得られた混合物に加水し、混練、造粒し、次いで乾燥させることにより顆粒水和剤を製造する。尚、農薬原体および吸着担体以外の成分の一部または全部を前記粉砕前に農薬原体と吸着担体の混合物として予め混合しておいてもよい。

[70℃以下の軟化点を有する農薬原体を用いる顆粒水和剤の製造方法]

70℃以下の軟化点を有する農薬原体を用いて顆粒水和剤を製造する場合は、 該農薬原体と吸着担体とを、あるいは該農薬原体を上記の揮発性の溶媒或いは上 記の不揮発性の溶媒に溶解させた溶液と吸着担体とを、例えば、リボンミキサー、 ナウタミキサー、混合造粒機等の混合機を用いて混合して、該溶液を吸着担体に 吸着させた粉末状の混合物を作製する。その際に揮発性の溶媒を使用した場合は、 混合造粒機等の混合機を用いて混合した後、加温して溶媒を除去し、粉末状の混

20

合物を作製する。また、不揮発性の溶媒を用いる場合には、農薬原体を吸着した 吸着担体が塊状か粉末状となるように使用される。その後、該混合物をピンミル、 ハンマーミル、ボールミル、ジェットミル等の乾式粉砕機を用いて粉砕する。得 られた粉砕物にNーアシルアミノ酸塩及び必要に応じて湿潤剤、その他の添加剤 を加えて前記混合機を用いて混合する。得られた混合物に、上述の製造方法と同 様に加水し、混練、造粒し、次いで乾燥させることにより顆粒水和剤を製造する。 その際の造粒方法としては、押出造粒、転動造粒、混合造粒、流動層造粒、噴霧 乾燥造粒、圧縮造粒等が挙げられる。

[顆粒水和剤の施用方法]

10 本発明の顆粒水和剤の施用方法としては、顆粒水和剤を水に投入し、分散希釈させた後、スプレーヤー等で作物や土壌等に施用する。水への希釈倍率は、顆粒水和剤中の農薬原体の種類、含有量、施用目的によって異なるが、通常は10~1000倍程度、好ましくは50~8000倍程度、より好ましくは500~4000倍程度である。

15 [顆粒水和剤の包装形態]

本発明の顆粒水和剤の包装形態として、アルミ袋、紙袋、紙パック、ポリボトルなど、通常の粒剤や水和剤で使用可能な容器を使用することができる。保存時の吸湿を避けるためには、アルミ袋や内装がアルミコーテイングされた紙袋、ポリ袋、ポリボトル等が好ましい。また、水溶性パックに梱包したものを、これらの吸湿を防止した袋に充填することにより、保存時の吸湿防止、安全性の向上、希釈時の取扱性を向上させることもできる。

既に述べたように、本発明は、従来、顆粒水和剤化が困難であった70℃以下

の融点又は軟化点を有する農薬原体を用いた場合であっても、水に投入後の崩壊性と分散性が良好な農園芸用顆粒水和剤の製造を可能としたものである。また、分散剤として使用するNーアシルアミノ酸塩の人体への刺激、環境毒性が低いことから、本発明の顆粒水和剤は安全性が高く、薬害が無く、対象有害生物に対し安定した作用を示す。

[実施例]

5

20

以下に本発明の実施例及び比較例を示し、本発明を更に詳細に説明するが、本 発明はこれらの範囲に限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例 10 において、「部」及び「%」は、特に断りがない限り、それぞれ「質量部」及び 「質量%」を表わす。

用いた測定方法と評価方法を以下に記載する。

(水中崩壊性試験A)

250m1共栓付シリンダー中に農薬公定検査法に基づく3度硬水を250m1入れ、恒温水槽中で20℃に保った。該シリンダー内に500mgの顆粒水和剤を投入し、その崩壊性を観察して次の5段階で評価した。

A: 顆粒水和剤がシリンダー底部に到達する迄に殆どが崩壊する。崩壊性良好。

B:顆粒水和剤がAとCの中間の状態で崩壊する。崩壊性は概ね良好。

C:顆粒水和剤が水中で糸を引きながら崩壊、あるいはシリンダー底部に到達するまでに約5割程度が崩壊する。崩壊性やや良好。

D:顆粒水和剤がCとEの中間の状態で崩壊する。崩壊性はやや不良。

E:顆粒水和剤が殆どが崩壊せずにシリンダー底部にまで到達する。崩壊性不

良。

5

10

15

(水中崩壊性試験B)

250m1共栓付シリンダー中に農薬公定検査法に基づく3度硬水を250m1入れ、恒温水槽中で20℃に保った。該シリンダー内に500mgの顆粒水和剤を投入して、その1分間後に1秒に1回の割合でシリンダーの反転を繰り返し、該顆粒水和剤が完全に崩壊するまでの回数を測定し、下記の基準で評価した。(水中崩壊性試験C)

前記(水中崩壊性試験A)において、農薬公定検査法に基づく3度硬水をCIPAC (Collaborative International Pesticide Analytical Council;国際農薬分析法協議会)法に基づくCIPAC 標準水Dに代えた以外は、(水中崩壊性試験A)と同様に操作して試験した。

(水中崩壊性試験D)

前記(水中崩壊性試験 B)において、農薬公定検査法に基づく3度硬水をCIPAC (Collaborative International Pesticide Analytical Council;国際農薬分析法協議会)法に基づくCIPAC 標準水Dに代えた以外は、(水中崩壊性試験 A)と同様に操作して試験した。

転倒回数0~4回:速やかに崩壊する。最適。

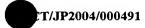
転倒回数5~9回:実用に耐えうる範囲で崩壊する。良好。

転倒回数10~14回:崩壊にやや時間がかかる。やや不適。

20 転倒回数15~19回:崩壊に時間がかかる。不適。

転倒回数20回以上:崩壊せず。不適。

(懸垂性試験 1)



前記水中崩壊性試験Bを実施した後、該シリンダーを更に20回転倒し、5分後の沈殿物量を目視で観察し、下記の基準で評価した。

〇:沈殿物が少ない。懸垂性良好。

△:沈降物がやや多い。懸垂性やや不良。

5 ×:沈殿物が多い。懸垂性不良。

(懸垂性試験2)

前記水中崩壊性試験Dを実施した後に、該シリンダーを更に20回転倒し、5 分後の沈殿物量を目視で観察し、下記の基準で評価した。

〇:沈殿物が少ない。懸垂性良好。

10 △:沈降物がやや多い。懸垂性やや不良。

×:沈殿物が多い。懸垂性不良。

(分散性試験1)

15

前記懸垂性試験1を実施した後、該シリンダーを更に2~3回転倒し、分散液を光学顕微鏡(倍率400倍)を用いて凝集物の形成の有無を確認し、下記の基準で評価した。

〇:凝集物がない。分散性良好。

△:少量の凝集物が存在する。分散性やや不良。

×:多くの凝集物が存在する。分散性不良。

(分散性試験2)

20 前記懸垂性試験2を実施した後、該シリンダーを更に2~3回転倒し、分散液を光学顕微鏡(倍率400倍)を用いて凝集物の形成の有無を確認し、下記の基準で評価した。

T/JP2004/000491

21

〇:凝集物がない。分散性良好。

△:少量の凝集物が存在する。分散性やや不良。

×:多くの凝集物が存在する。分散性不良。

(分散性試験3)

5 前記分散性試験2を実施した後、シリンダーを静置したまま6時間経過後、該シリンダーを更に2~3回転倒し、分散液を光学顕微鏡(倍率400倍)を用いて凝集物の形成の有無を確認し、下記の基準で評価した。

〇:凝集物がない。分散性良好。

△:少量の凝集物が存在する。分散性やや不良。

10 ×:多くの凝集物が存在する。分散性不良。

(水分散粒径の測定)

懸垂性試験 1 を実施した後、シリンダーを更に 2 ~ 3 回転倒し、粒度分布測定装置 (コールター社製、LS 2 3 0)を用いて分散液の平均粒径 (μm)を測定した。この評価方法においては、平均粒径が小さいものほど、分散性が高く(凝集物が少なく)良好である、と評価される。

(油膜形成の観察)

15

懸垂性試験1を実施した後、分散液の水面の状態を目視で観察し、油膜形成の 有無を確認し、下記の基準で評価した。

〇:油膜形成がなく、均一に分散する。良好。

20 △:少量の油膜形成が観察されるが、均一に分散する。良好。

×:油膜形成が観察され、かつ不均一な分散である。不良。

(造粒性の観察)

顆粒状物の造粒を行った際に、造粒粒子の成形性を目視で確認した。

〇:造粒性は良好であり、所望の造粒物が得られる。

×: 造粒性が悪く、造粒できない、または造粒後の成形が崩れる。

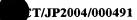
5 (実施例1)

15

20

イミノクタジンアルベシル酸塩(軟化点:60℃)50部をメタノール50部 に溶解した後、この溶液を合成非晶質シリカ(塩野義製薬株式会社製の商品名「カ ープレックスXR」)50部と混合し、50℃で加温してメタノールを留去した。 得られた粉末状混合物をジェットミル(日本ニューマチック工業株式会社製の商 10 品名「スーパーソニックジェットミルPJMJ)を用いて粉砕して、イミノクタ ジンアルベシル酸塩を50%含有する粉末100部を得た。

作製したイミノクタジンアルベシル酸塩を50%含有する粉末60部、NーステアロイルーLーグルタミン酸2ナトリウム(味の素株式会社製の商品名「アミソフトHS-21」)20部、Nーヤシ油脂肪酸アシルーLーグルタミン酸ナトリウム(味の素株式会社製の商品名「アミソフトCS-11」)10部および珪藻土(白山工業株式会社製の商品名「ゼムライト3Y」)10部を混合し、「エックサンプルミルKII-1型」(株式会社ダルトン製のハンマーミル)を用いて粉砕して、平均粒子径約10μmの混合物を得た。得られた混合物を混合造粒機「ラボラトリーマトリックスLMA5-V」(奈良機械株式会社製)に投入し、水15部を滴下しながら混合して不定形の顆粒に造粒した。得られた顆粒を45℃で3時間乾燥し、篩い分け操作を行い、125~425μmの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分としてイミノクタジンアルベシル酸塩を30%含有する顆粒水和



剤を得た。

(実施例2)

0.1~20mm程度の大きさに砕いた農薬原体であるジチオピル(融点:6
 5℃)50部と珪藻土(「ゼムライト3Y」)50部を混合し、「スーパーソニックジェットミルPJM」を用いて粉砕した。得られた粉砕物を2週間室温で静置して安定化させた後、更に「エックサンプルミルKII-1型」を用いて粉砕して、ジチオピルを50%含有する粉末を得た。

20

15

10

(実施例3)

農薬原体であるベンフレセート (融点:32~35℃) 40部と珪藻土 (商品

名「ゼムライト3Y」) 30部および合成非晶質シリカ(塩野義製薬株式会社製の商品名「カープレックス#1120」) 30部を混合し、「エックサンプルミル KII-1型」を用いて粉砕しベンフレセートを40%含有する粉末を得た。

作製したベンフレセートを40%含有する粉末75部、NーステアロイルーL

5 ーグルタミン酸2ナトリウム(「アミソフトHS-21」)12部およびNーヤシ
油脂肪酸アシルーLーグルタミン酸ナトリウム(「アミソフトCS-11」)13
部を混合し、前出の万能粉砕機を用いて粉砕して、平均粒子径約10μmの混合
物を得た。得られた混合物を混練機(「卓上型ニーダーPNV-5型」)に投入し、
水25部を滴下しながら混練し、押出造粒機(「KAR-130型」)を用いて0.

10 5mmスクリーンで押し出し造粒し、得られた顆粒を50℃で3時間乾燥させた
後、篩い分け操作を行い、180~1000μmの粒度分布範囲を有し、かつ、
有効成分としてベンフレセートを30%含有する顆粒水和剤を得た。

(実施例4)

15

20

実施例1で作製したイミノクタジンアルベシル酸塩を50%含有する粉末60部、NーステアロイルーLーグルタミン酸2ナトリウム(「アミソフトHSー21」)15部、珪藻士(「ゼムライト3 Y」)5部および部分脱スルホンリグニンスルホン酸ナトリウム(日本製紙株式会社製の商品名「バニレックスN」)20部を混合し、「エックサンプルミルKIIー1型」を用いて粉砕して、平均粒子径約10 μ mの混合物を得た。得られた混合物を「ラボラトリーマトリックスLMA5-V」に投入し、水15部を滴下しながら混合して不定形の顆粒に造粒した。得られた顆粒を45℃で3時間乾燥させた後、篩い分け操作を行い、125~4

25μmの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分としてイミノクタジンアルベシル酸塩を30%含有する顆粒水和剤を得た。

25

(実施例5)

10

15

5 実施例1において、合成非晶質シリカ(「カープレックスXR」)に代えて、合成非晶質シリカ焼成品(塩野義製薬株式会社製の商品名「カープレックスCSー7」)を用いた以外は、実施例1と同様にして、イミノクタジンアルベシル酸塩を50%含有する粉末100部を得た。

作製したイミノクタジンアルベシル酸塩を 50%含有する粉末60部、N-ス テアロイルーレーグルタミン酸 2 ナトリウム (「アミソフトHS-21」) 15部、 珪藻土 (「ゼムライト3Y」) 5部および部分脱スルホンリグニンスルホン酸ナトリウム (「バニレックスN」) 20部を混合し、「エックサンプルミルKII-1型」を用いて粉砕して、平均粒子径約10 μ mの混合物を得た。得られた混合物を「ラボラトリーマトリックスLMA5-V」に投入し、水15部を滴下しながら混合して不定形の顆粒に造粒した。得られた顆粒を 45 $\mathbb C$ で3時間乾燥させた後、篩い分け操作を行い、125 $\mathbb C$ 425 μ mの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分イミノクタジンアルベシル酸塩を 30%含有する顆粒水和剤を得た。

(実施例6)

実施例1で作製したイミノクタジンアルベシル酸塩を50%含有する粉末4
 O部、農薬原体であるフェンヘキサミド(融点:153℃)30部、NーステアロイルーLーグルタミン酸2ナトリウム(「アミソフトHS-21」)10部、N

ーヤシ油脂肪酸アシルーLーグルタミン酸ナトリウム(「アミソフトCS-1 1」)7部および珪藻土(「ゼムライト3 Y」)13部を混合し、「エックサンプルミルKII-1型」を用いて粉砕して、平均粒子径約10 μ mの混合物を得た。得られた混合物を「ラボラトリーマトリックスLMA5-V」に投入し、水12部を滴下しながら混合して不定形の顆粒に造粒した。得られた顆粒を45℃で3時間乾燥させた後、篩い分け操作を行い、150~425 μ mの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分としてイミノクタジンアルベシル酸塩20%とフェンヘキサミド30%を含有する顆粒水和剤を得た。

10 (実施例7)

5

実施例1で作製したイミノクタジンアルベシル酸塩を50%含有する粉末40部、農薬原体であるフェンヘキサミド(融点:153℃)30部、NーステアロイルーLーグルタミン酸2ナトリウム(「アミソフトHS-21」)15部、珪藻土(「ゼムライト3Y」)2部および部分脱スルホンリグニンスルホン酸ナトリウム(「バニレックスN」)13部を混合し、「エックサンプルミルKII-1型」を用いて粉砕して、平均粒子径約10μmの混合物を得た。得られた混合物を「ラボラトリーマトリックスLMA5-V」に投入し、水12部を滴下しながら混合して不定形の顆粒に造粒した。得られた顆粒を45℃で3時間乾燥させた後、篩い分け操作を行い、150~425μmの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分としてイミノクタジンアルベシル酸塩20%とフェンヘキサミド30%を含有する顆粒水和剤を得た。

WO 2004/064518



(実施例8)

. 5

10

実施例1で作製したイミノクタジンアルベシル酸塩を50%含有する粉末40部、農薬原体であるピリプチカルブ(融点:85.7~86.2℃)30部、NーステアロイルーLーグルタミン酸2ナトリウム(「アミソフトHSー21」)15部および芳香族スルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物(花王株式会社製の商品名「デモールSNB」)15部を混合し、前出の万能粉砕機を用いて粉砕して、平均粒子径約10 μ mの混合物を得た。得られた混合物を「ラボラトリーマトリックスLMA5ーV」に投入し、水15部を滴下しながら混合して不定形の顆粒に造粒した。得られた顆粒を45℃で3時間乾燥させた後、篩い分け操作を行い、180~600 μ mの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分としてイミノクタジンアルベシル酸塩20%とピリプチカルブ30%を含有する顆粒水和剤を得た。

(実施例9)

実施例1で作製したイミノクタジンアルベシル酸塩を50%含有する粉末4
 0部、農薬原体であるイプコナゾール (融点:91~119℃)30部、N-ステアロイルーLーグルタミン酸2ナトリウム (「アミソフトHS-21」)15部 および部分脱スルホンリグニンスルホン酸ナトリウム (「バニレックスN」)15 部を混合し、「エックサンプルミルKII-1型」を用いて粉砕して、平均粒子径約10μmの混合物を得た。得られた混合物を「ラボラトリーマトリックスLMA5-V」に投入し、水12部を滴下しながら混合して不定形の顆粒に造粒した。得られた顆粒を45℃で3時間乾燥させた後、篩い分け操作を行い、180~6

00μmの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分としてイミノクタジンアルベシル酸塩20%とイプコナゾール30%を含有する顆粒水和剤を得た。

(実施例10)

実施例2で作製したジチオピルを50%含有する粉末80部、NーステアロイルーLーグルタミン酸2ナトリウム(「アミソフトHS-21」)15部および部分脱スルホンリグニンスルホン酸ナトリウム(「バニレックスN」)5部を混合し、前出の万能粉砕機を用いて粉砕して、平均粒子径約7μmの混合物を得た。得られた混合物を混練機(「卓上型ニーダーPNV-5型」)に投入し、水25部を滴10下しながら混練し、押出造粒機(KAR-130型)0.5mmスクリーンで押し出し造粒し、得られた顆粒を45℃で3時間乾燥させた後、篩い分け操作を行い、180~1000μmの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分としてジチオピル40%を含有する顆粒水和剤を得た。

15 (実施例11)

農薬原体であるベンフレセート(融点:32~35℃)40部と珪藻土(「ゼムライト3Y」)60部を混合し、「エックサンプルミルKII-1型」を用いて粉砕して、ベンフレセートを40%含有する粉末を得た。作製したベンフレセートを40%含有する粉末75部、N-ステアロイル-L-グルタミン酸2ナトリウム(「アミソフトHS-21」)8部、N-ヤシ油脂肪酸アシル-L-グルタミン酸ナトリウム(「アミソフトCS-11」)7部、部分脱スルホンリグニンスルホン酸ナトリウム(「バニレックスN」)5部および珪藻土(「ゼムライト3Y」)5

部を混合し、前出の万能粉砕機を用いて粉砕して、平均粒子径約 10μ mの混合物を得た。得られた混合物を「ラボラトリーマトリックスLMA5-V」に投入し、水15部を滴下しながら混合して不定形の顆粒に造粒した。得られた顆粒を45℃で3時間乾燥させた後、篩い分け操作を行い、 $180\sim600\mu$ mの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分としてベンフレセート30%を含有する顆粒水和剤を得た。

(実施例12)

5

実施例11で作製したベンフレセートを40%含有する粉末75部、ラウロイルサルコシンナトリウム (川研ファインケミカル株式会社製の商品名「ソイポンSLP」)15部、部分脱スルホンリグニンスルホン酸ナトリウム (「バニレックスN」)5部および珪藻土 (「ゼムライト3Y」)5部を混合し、前出の万能粉砕機を用いて粉砕して、平均粒子径約10μmの混合物を得た。得られた混合物を「ラボラトリーマトリックスLMA5-V」に投入し、水15部を滴下しながら混合して不定形の顆粒に造粒した。得られた顆粒を45℃で3時間乾燥させた後、篩い分け操作を行い、180~600μmの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分としてベンフレセート30%を含有する顆粒水和剤を得た。

(実施例13)

20 実施例 3 で作製したベンフレセートを 4 0 %含有する粉末 7 5 部、Nーヤシ油 脂肪酸アシルー L ーグルタミン酸ナトリウム (「アミソフトCS-11」) 1 5 部 および部分脱スルホンリグニンスルホン酸ナトリウム (「バニレックスN」) 1 0 WO 2004/064518

部を混合し、前出の万能粉砕機を用いて粉砕して、平均粒子径約 10μ mの混合物を得た。得られた混合物を混練機 (「卓上型ニーダーPNV-5型」) に投入し、水25部を滴下しながら混練し、押出造粒機 (「KAR-130型」) 0.5mm スクリーンで押し出し造粒し、得られた顆粒を50℃で3時間乾燥させた後、篩い分け操作を行い、 $180\sim1000\mu$ mの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分としてベンフレセート30%を含有する顆粒水和剤を得た。

(実施例14)

作製したベンフレセートを40%含有する粉末80部、Nーヤシ油脂肪酸アシルーLーグルタミン酸ナトリウム(「アミソフトCS-11」)5部、Nーミリストイルメチルタウリン酸ナトリウム(日光ケミカルズ株式会社製の商品名「NIKKOL MMT」)2部、増量剤としてベントナイト11部、および湿潤剤としてジー2ーエチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム2部を混合し、前出の万能粉砕機を用いて粉砕して、平均粒子径約10μmの混合物を得た。得られた混合物を混練機(「卓上型ニーダーPNV-5型」)に投入し、水25部を滴下しながら混練し、押出造粒機(「KAR-130型」)を用いて0.5mmスクリーン

で押し出し造粒し、得られた顆粒を50℃で3時間乾燥させた後、篩い分け操作を行い、 $180\sim1000\,\mu$ mの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分としてベンフレセート30%を含有する顆粒水和剤を得た。

5 (実施例15)

実施例1で作製したイミノクタジンアルベシル酸塩を50%含有する粉末60部、NーステアロイルーLーグルタミン酸2ナトリウム(「アミソフトHSー21」)12.5部、Nーミリストイルメチルタウリン酸ナトリウム(「NIKKOL MMT」)2.5部および変性リグニンスルホン酸ナトリウム(日本製紙10株式会社製の商品名「パールレックスDP」)23部およびアタパルジャイト2部を混合し、「エックサンプルミルKII-1型」を用いて粉砕して、平均粒子径約10μmの混合物を得た。得られた混合物を流動層造粒機「フローコーターFLO-1」に投入し、流動エアー送風下、水80部を噴霧して不定形の顆粒に造粒した。得られた顆粒を50℃で3時間乾燥させた後、篩い分け操作を行い、15125~1000μmの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分としてイミノクタジンアルベシル酸塩30%を含有する顆粒水和剤を得た。

(比較例1)

実施例1において、N-ステアロイル-L-グルタミン酸2ナトリウム(「ア 20 ミソフトHS-21」)とN-ヤシ油脂肪酸アシル-L-グルタミン酸ナトリウム(「アミソフトCS-11」)に代えて、部分脱スルホンリグニンスルホン酸ナトリウム(「バニレックスN」)を用いた以外は、実施例1と同様にして、125



~425μmの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分としてイミノクタジンアルベシル酸塩30%を含有する顆粒水和剤を得た。

(比較例2)

実施例2において、N-ステアロイルーLーグルタミン酸2ナトリウム (「アミソフトHS-21」) とN-ヤシ油脂肪酸アシルーLーグルタミン酸ナトリウム (「アミソフトCS-11」) に代えて、部分脱スルホンリグニンスルホン酸ナトリウム (「バニレックスN)) を用いた以外は、実施例2と同様にして、180~1000μmの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分としてジチオピル30%
 を含有する顆粒水和剤を得た。

(比較例3)

20 (比較例4)

実施例4において、N-ステアロイルーLーグルタミン酸2ナトリウム (「アミソフトHS-21」) に代えて、部分脱スルホンリグニンスルホン酸ナトリウ



ム (「バニレックスN」) を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、 $125 \sim 42$ 5 μ mの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分としてイミノクタジンアルベシル酸塩 30%を含有する顆粒水和剤を得た。

5 (比較例5)

10

15

実施例4において、 $N-ステアロイルーL-グルタミン酸2ナトリウム(「アミソフトHS-21」)に代えて、ポリカルボン酸ナトリウム(竹本油脂株式会社の商品名「ニューカルゲンWG-5」)を用いた以外は、実施例4と同様にして、<math>125\sim425\,\mu$ mの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分としてイミノクタジンアルベシル酸塩 30%を含有する顆粒水和剤を得た。

(比較例6)

実施例 5において、N-ステアロイルーL-グルタミン酸 <math>2ナトリウム(「アミソフトHS-21」)に代えて、部分脱スルホンリグニンスルホン酸ナトリウム(「バニレックスN」)を用いた以外は、実施例 5 と同様にして、1 2 5 μ mの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分としてイミノクタジンアルベシル酸塩 3 0 %を含有する顆粒水和剤を得た。

(比較例7)

20 実施例 6 において、N-ステアロイル-L-グルタミン酸 2 ナトリウム (「ア ミソフトHS-21」) とN-ヤシ油脂肪酸アシル-L-グルタミン酸ナトリウ ム (「アミソフトCS-11」) に代えて、芳香族スルホン酸ナトリウムホルマリ



ン縮合物(花王株式会社製の商品名「デモールSNB」)を用いた以外は、実施 例 6 と同様にして、 $150\sim425\,\mu$ mの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分 としてイミノクタジンアルベシル酸塩 20%とフェンヘキサミド 30%を含有 する顆粒水和剤を得た。

5

10

(比較例8)

実施例8において、 $N-ステアロイルーL-グルタミン酸2ナトリウム(「アミソフトHS-21」)に代えて、芳香族スルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物(花王株式会社製の商品名「デモールSNB」)を用いた以外は、実施例8と同様にして、<math>180\sim600\mu$ mの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分としてイミノクタジンアルベシル酸塩 20%とピリブチカルブ 30%を含有する顆粒水和剤を得た。

(比較例9)

15 実施例9において、NーステアロイルーLーグルタミン酸2ナトリウム(「アミソフトHS-21」)に代えて、芳香族スルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物(「デモールSNB」)を用いた以外は、実施例9と同様にして、180~600μmの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分としてイミノクタジンアルベシル酸塩20%とイプコナゾール30%を含有する顆粒水和剤を得た。

20

(比較例10)

実施例10において、NーステアロイルーLーグルタミン酸2ナトリウム(「ア



ミソフトHS-21」)に代えて、芳香族スルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物(「デモールSNB」)を用いた以外は、実施例10と同様にして、180~1000 μ mの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分としてジチオピル40%を含有する顆粒水和剤を得た。

5

(比較例11)

実施例10において、N-ステアロイルーL-グルタミン酸2ナトリウム(「アミソフトHS-21」)に代えて、ポリカルボン酸ナトリウム(竹本油脂株式会社製の商品名「ニューカルゲンWG-5」)を用いた以外は、実施例10と同様 にして、 $180\sim1000\mu$ mの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分としてジチオピル40%を含有する顆粒水和剤を得た。

(比較例12)

実施例11において、NーステアロイルーLーグルタミン酸2ナトリウム(「ア
15 ミソフトHS-21」)とNーヤシ油脂肪酸アシルーLーグルタミン酸ナトリウム(「アミソフトCS-11」)に代えて、変性リグニンスルホン酸ナトリウム(「バニレックスN」)を用いた以外は、実施例11と同様にして調製した。その結果、造粒物の形状が崩れやすい粉末状水和剤であって、有効成分としてベンフレセート30%を含む粉末状水和剤を得た。

20

(比較例13)

実施例11において、NーステアロイルーLーグルタミン酸2ナトリウム(「ア

ミソフトHS-21」)とN-ヤシ油脂肪酸アシルーL-グルタミン酸ナトリウム (「アミソフトCS-11」) に代えて、芳香族スルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物 (「デモールSNB」) を用いた以外は、実施例11と同様にして調製した。その結果、造粒物の形状が崩れやすい粉末状水和剤であって、有効成分としてベンフレセート30%を含有する粉末状水和剤を得た。

36

(比較例14)

. 5

実施例13において、N-ヤシ油脂肪酸アシルーLーグルタミン酸ナトリウム (「アミソフトCS-11」) に代えて、芳香族スルホン酸ナトリウムホルマリン 10 縮合物 (「デモールSNB」) を用いた以外は、実施例13と同様にして、180~1000μmの粒度分布範囲を有し、かつ、有効成分としてベンフレセート30%を含有する顆粒水和剤を得た。

(比較例15)

実施例1で作製したイミノクタジンアルベシル酸塩を50%含有する粉末6
 0部に珪藻土(「ゼムライト3 Y」) 10部を混合し、更に26%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液115.5部を噴霧した後、混合して混練物を得た。得られた混練物を45℃で2時間乾燥させた後、更に混合して、不定形の顆粒に造粒した。得られた顆粒を更に45℃で3時間乾燥させた後、篩い分け操
 作を行い、125~425μmの粒度分布範囲を有するイミノクタジンアルベシル酸塩30%を有効成分として含む顆粒水和剤を得た。

T/JP2004/000491

(比較例16)

実施例2で作製したジチオピルを50%含有する粉末60部に珪藻土(「ゼムライト3Y」)20部を混合し、万能粉砕機(「M20型」)で粉砕した。得られた混合物(平均粒子径約7 μ m)を混練機(「卓上型ニーダーPNV-5型」)に投入し、26%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液77部を滴下しながら混練した後、押出造粒機(「KAR-180型」)0.5 mmスクリーンで押し出し造粒した。得られた顆粒を45℃で3時間乾燥させた後、篩い分け操作を行い、180~1000 μ mの粒度分布範囲を有するジチオピル30%を有効成分として含む顆粒水和剤を得た。

10

5

(比較例17)

実施例1で作製したイミノクタジンアルベシル酸塩を50%含有する粉末8 0部、ポリオキシエチレンジアルキルフェニルエーテルサルファートアンモニウ ム塩8部、ラウリル硫酸ナトリウム8部および増量剤としてクレー9部を混合し、 15 前出の万能粉砕機を用いて粉砕して有効成分としてイミノクタジンアルベシル 酸塩40%を含有する水和剤を得た。 (表1)

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·						
	水中崩壊性 試験 A	水中崩壊性 試験B	懸垂性 試験1	分散性 試験1	平均粒径 (μm)	油膜形成	造粒性
実施例 1	В	9回	0	0	20.0	0	0
実施例 2	Α	8回	0	0	18. 0	Ö	Ö
実施例 3	В	5回	0	0	16.8	O	Ô
実施例4	В	8回	0	0	17.5	Ô	Ö
実施例 5	В	9回	0	0	18. 5	0	Ŏ
実施例 6	В	6回	0.	0	21.0	0	Ô
実施例 7	В	7回	0	0	17.0	0	Ŏ
実施例8	В	3回	0	0	14. 9	0	O
実施例 9	B	6回	0	0	18.6	0	Ô
実施例10	Α	7回	0	0	7.6	0	0
<u>実施例11</u>	В	2回	0	0	15. 3	0	0
実施例 1 2	В	3 回	0	0	11.6	0	0
実施例13	В	3回	0	0	14. 7	0	0
<u>実施例14</u>	В	2回	0	0	11.5	0	0

表1に示すように実施例1~14で得た顆粒水和剤は、水中崩壊性、懸垂性お 5 よび分散性の全ての項目が良好以上であった。

(表2)

	水中崩壊性 試験C	水中崩壊性 試験D	懸垂性	分散性 試験 2	分散性
実施例15	A	1回	0	O	

10 表 2 に示したように、実施例 1 5 で得た顆粒水和剤は、硬度の高い水 (CIP A C標準水D) での水中崩壊性、懸垂性および分散性の全ての項目が良好であった。

(表3)

5

10

1	水中崩壊性	水中崩壊性	懸垂性	分散性	平均粒径	AL 2011:00 AL	"Maylela Lila
	試験A	試験B	試験1	試験1	(μm)	油膜形成	造粒性
比較例1	E	>20回	×	×	58. 0	0	0
比較例2	E	>20回	X	×	65. 0	0	0
比較例3	В	4回	Δ	Δ	29. 0	0	0
比較例4	E	>20回	×	×	58. 0	0	0
比較例 5	С	6回	Δ	Δ	27. 5	0	0
比較例 6	E	>20回	×	×	63. 5	0	0
比較例7	D	>20回	X	×	38. 6	0	0
比較例8	С	5回	Δ	Δ	25. 2	0	0
比較例9	E	>20回	X	X	36. 5	0	0
比較例10	E	>20回	×	×	68. 0	0	0
比較例11	E	>20回	X	X	59. 5	0	.0
比較例12	В	10回	0	0	20.9	Δ	×
比較例13	В	3回	0	0	19.3	Δ	×
比較例14	В	4回	Δ	Δ	37.0	0	0
比較例15	D	>20回	0	0	20.0	0	0
比較例16	E	>20回	×	×	98. 0	0	0

表3に示すように比較例1,2,4,6,7,9~11および16で得た顆粒水和剤は水中崩壊性、懸垂性および分散性の全ての項目が不良であった。比較例3,5,8および14で得た顆粒水和剤は、懸垂性と分散性がやや不良であった。比較例12と13で得た水和剤は、水中崩壊性、懸垂性および分散性は良好であったが、造粒性が不良であった。比較例15で得た水和剤は、懸垂性および分散性は良好であったが、水中崩壊性が不良であった。また、比較例1~14および16で得た顆粒水和剤は、実施例で得た顆粒水和剤と比較して水分散時の平均粒径が大きく、これは、凝集物が多く、界面活性剤の分散力不足のために生じたものと推測された。

[生物効果試験]

温室において 1×1 . 5mの区画に慣行栽培中のキュウリ(品種:トップグリ



ーン)を1薬剤当たり6株供試した。有効成分量が表に示した値となるように各実施例4と比較例17で得た薬剤を水で希釈し、試験開始時10葉期のキュウリに、各薬剤の水溶液を1週間間隔で計2回、背負い式全自動噴霧器を用いて十分量(300L/10a相当)を散布した。最終散布18日後に各区全株の第6本葉より上位10本葉についてその発病程度を調査し、発病薬率および発病度から下記の数式2によって防除価を算出した。薬害は適宜肉眼調査した。

(発病の程度別指数)

- 0:発病なし。
- 10 5: 僅かな発病が認められた。
 - 1:発病面積率が5%未満であった。
 - 2:発病面積率が5%以上25%未満であった。
 - 3:発病面積率が25%以上50%未満であった。
 - 4:発病面積率が50%以上であった。

15

(数式1)

発病度=Σ(程度別発病葉数×指数)×100÷(調査葉数×4)

(数式2)

20 防除価= (無処理の発病度-処理区の発病度) ×100÷無処理の発病度



(表4)

	希釈倍率 (濃度)	発病葉率	発病度	防除価	薬害の 有無
実施例4	2000倍 (150mg/L)	2. 4	0.3	99. 5	無し
	4000倍 (75mg/L)	10. 4	1.5	97. 3	無し
比較例17	2000倍 (150mg/L)	0. 6	0. 1	99. 8	無し
	4000倍 (75mg/L)	12. 1	. 2.0	96. 3	無し
無処理	_	100.0	53. 6		無し

表4に示すように、実施例4で得た顆粒水和剤は、比較例17で得た水和剤と 同等の防除効果を有するものであり、薬害も生じないことが明らかである。

前記において本発明の好ましい実施態様を記載し説明したが、これらは本発明の 代表例であって、限定的に解釈されるべきではない。本発明の趣旨もしくは範囲 から外れない限りにおいて、追加、省略、置換、及びその他の変更を行うことが 可能である。従って、本発明は前記説明に限定されると解釈されるべきではなく、 添付の請求項の範囲によってのみ限定されるものである。

10

15

5

産業上の利用の可能性

本発明の農園芸用顆粒水和剤は、従来、顆粒水和剤の製造が困難であった 7 0℃以下の融点又は軟化点を有する農薬原体を使用するにも拘わらず、分散剤と してNーアシルアミノ酸塩を使用することにより、水中での崩壊性及び分散性に 優れる。

また、本発明の農園芸用顆粒水和剤は、有効成分である農薬原体が安定して作

用すると共に、薬害が生じず、かつ分散剤として使用するN-アシルアミノ酸塩が人体や動物への刺激性が低く、また自然環境で分解されるために、人や環境への毒性を低減することができる。

更に、本発明の農園芸用顆粒水和剤は、N-アシルメチルタウリン酸塩を更に 5 含有することによって、CaやMgを多量に含有する硬水に適用した場合でも水 中での崩壊性及び分散性に優れる。 5

請求の範囲

- 1. 70℃以下の融点又は軟化点を有する農薬原体、Nーアシルアミノ酸塩及 び吸着担体を含有することを特徴とする農園芸用顆粒水和剤。
- 2. 前記N-アシルアミノ酸塩が、炭素原子数8~24のアシル基を有する請求 項1に記載の農園芸用顆粒水和剤。
 - 3. 前記Nーアシルアミノ酸塩が、グリシン、サルコシン、アラニン、バリン、ロイシン、リジン、アルギニン、グルタミン酸、アスパラギン酸、メチオニン、シスチン、システイン及びフェニルアラニンから選ばれる少なくとも一種のアミノ酸のNーアシル化物の塩である請求項1又は2に記載の農園芸用顆粒水和剤。
- 4. 前記農薬原体が、ジメタメトリン、ジチオピル、ベンフレセート、シハロホップブチル、ジメピペレート、プレチラクロール、エスプロカルブ及びイミノクタジンアルベシル酸塩から選ばれる少なくとも一種を主成分とする請求項1乃至3のいずれかに記載の農園芸用顆粒水和剤。
- 5. 前記吸着担体が、合成非晶質シリカ、珪藻土、ゼオライト、アタパルジャイ 15 ト及び酸性白土から選ばれるものである請求項1万至4のいずれかに記載の農 園芸用顆粒水和剤。
 - 6. 前記農薬原体を10~60質量%、前記N-アシルアミノ酸を10~30質量%及び前記吸着担体を10~80質量%含有する請求項1乃至5のいずれかに記載の農園芸用顆粒水和剤。
- 20 7. 芳香族スルホン酸塩のホルマリン縮合物及びリグニンスルホン酸塩の少なく とも1種を更に含有する請求項1乃至6のいずれかに記載の農園芸用顆粒水和 剤。



- 8. 前記農薬原体、前記N-アシルアミノ酸、前記吸着担体、及び前記芳香族スルホン酸塩のホルマリン縮合物及び前記リグニンスルホン酸塩の合計質量に対する前記芳香族スルホン酸塩のホルマリン縮合物及び前記リグニンスルホン酸塩の割合が5~25質量%である請求項7に記載の農園芸用顆粒水和剤。
- 5 9. N-アシルメチルタウリン酸塩を更に含有する請求項1乃至8のいずれかに 記載の農園芸用顆粒水和剤。
 - 10. 前記Nーアシルメチルタウリン酸塩が、炭素原子数8~24のアシル基を有する請求項9に記載の農園芸用顆粒水和剤。
- 11. 前記農薬原体、前記N-アシルアミノ酸、前記吸着担体、前記芳香族スルホ 10 ン酸塩のホルマリン縮合物、前記リグニンスルホン酸塩及び前記N-アシルタウ リン酸塩の合計質量に対する前記N-アシルタウリン酸塩の割合が 0.5~10 質量%である請求項 9 又は 1 0 に記載の農園芸用顆粒水和剤。



International application No.
PCT/JP2004/000491

_					
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ A01N25/14					
According to	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
	SEARCHED				
Minimum do Int.(cumentation searched (classification system followed by C1 ⁷ A01N25/14	classification symbols)			
	on searched other than minimum documentation to the e				
Electronic da	ata base consulted during the international search (name	of data base and, where practicable, sea	rch terms used)		
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where app		Relevant to claim No.		
A	US 5945114 A (Sumitomo Chemic 31 August, 1999 (31.08.99), Full text & JP 3-163006 A & DE	cal Co.),	1-11		
A	JP 2000-72602 A (Nissan Chemi Ltd.), 07 March, 2000 (07.03.00), Full text (Family: none)	ical Industries,	.1-11 ·		
A	JP 2000-204003 A (Nissan Cher Ltd.), 25 July, 2000 (25.07.00), Full text (Family: none)	mical Industries,	1-11		
× Furth	ler documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	1		
* Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means: "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 15 March, 2004 (15.03.04) "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family Date of mailing of the international search report 06 April, 2004 (06.04.04)					
	Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Authorized officer				
Facsimile 1	No.	Telephone No.			



Internal application No.
PCT/JP2004/000491

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	WO 02/102152 A1 (Kumiai Chemical Industry Co., Ltd.), 27 December, 2002 (27.12.02), Full text & JP 2002-370903 A	1-11
		·
-		

国際調	查報日

			347000431	
A. 発明の原 Int.Cl	属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) ⁷ A01N25/14			
カ 網末ナル	= - }			
	fった分野			
Int Cl	7 A01N25/14			
1 1 1 1 0 1	110 11(2 0) 1 4			
			:	
最小限資料以外	トの資料で調査を行った分野に含まれるもの			
		•		
国際調査で使用	目した電子データベース (データベースの名称、	調査に使用した用語)		
	The second secon			
C. 関連する				
引用文献の	のと呼吸られる文献		FR'st. L.	
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	きは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A				
A	US 5945114 A (Sumiton	to Chemical Company) 199	1 - 1 1	
	9.08.31 全文 & JP :	3-163006 A & D		
	E 4024436 A			
Α	JP 2000-72602 A (日産化学工業株式会社) 200	1-11	
	0.03.07 全文 (ファミリー	−なし)		
A	JP 2000-204003 A	(日産化学工業株式会社) 20	1-11	
	00.07.25 全文 (ファミ)			
図 C欄の続き	きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照	
			W-1 C > ////0	
* 引用文献の		の日の後に公表された文献		
「A」特に関連 もの	車のある文献ではなく、一般的技術水準を示す	「T」国際出願日又は優先日後に公表		
	頭日前の出願または特許であるが、国際出願日	出願と矛盾するものではなく、§ の理解のために引用するもの	発明の原理又は理論	
	公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、	と言文でおりて、ママンロ	
	E張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行	の新規性又は進歩性がないと考		
日若しく	くは他の特別な理由を確立するために引用する	「Y」特に関連のある文献であって、		
文献 (理	里由を付す)	上の文献との、当業者にとって	自明である組合せに	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの				
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献				
国際調査を完了した日 国際調査報告の発送日 06 4 2004				
	15. 03. 2004	国際調査報告の発送日 06.4	. 2004	
			-	
	の名称及びあて先	特許庁審査官(権限のある職員)	4H 9165	
	国特許庁 (ISA/JP)	吉住 和之		
郵便番号100-8915				
果京社	東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3443			
				

	国际侧型积 于 国际山嶼银行 F C Y / J I Z O	
C(続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 02/102152 A1 (クミアイ化学工業株式会社) 2 002.12.27 全文 & JP 2002-370903 A	1-11